

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323204

(P2001-323204A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 D 129/04		C 0 9 D 129/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/28		B 3 2 B 27/28	4 J 0 3 8
27/30	1 0 2	27/30	1 0 2
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
123/08		123/08	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-146462(P2000-146462)	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成12年5月18日 (2000. 5. 18)	(72) 発明者	志波 賢人 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会 社中央研究所内
		(72) 発明者	岡本 昌司 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会 社中央研究所内
		(72) 発明者	穴田 有弘 京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会 社中央研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性コート剤およびフィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐水性が良く、高湿度下でも高いガスバリア性を有し、しかも工業的に安価に製造することができる熱可塑性樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体の重量比が97/3~10/90からなるコート剤を、熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面にコーティングした後、熱処理してなる水不溶性のガスバリア層を有したガスバリア性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコールとエチレンーマレイン酸共重合体の重量比が97/3～10/90からなる水系ガスバリア性コート剤。

【請求項2】 ポリビニルアルコールとエチレンーマレイン酸共重合体の重量比が97/3～10/90の混合物100重量部と、架橋剤成分0.1～30重量部からなる水系ガスバリア性コート剤。

【請求項3】 架橋剤成分がイソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム化合物のうち少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項2記載のガスバリア性コート剤。

【請求項4】 ポリビニルアルコールとエチレンーマレイン酸共重合体の重量比が97/3～10/90の混合物(A)、及び無機層状化合物(B)と水系溶媒からなるコート剤において、AとBとの重量比がA/B=10000/1～2/1であることを特徴とするガスバリア性コート剤。

【請求項5】 エチレンーマレイン酸共重合体のカルボキシル基に対して0.1～50当量%のアルカリ化合物を混合することを特徴とする請求項1～4記載のガスバリア性コート剤。

【請求項6】 熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも一方の表面に請求項1～5記載のいずれかのコート剤からなる被膜を形成したガスバリア性フィルム。

【請求項7】 熱可塑性樹脂フィルムがナイロン6である請求項6記載のガスバリア性フィルム。

【請求項8】 熱可塑性樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレートである請求項6記載のガスバリア性フィルム。

【請求項9】 被膜(ガスバリア層)の20℃、85%RHにおける酸素透過係数が700ml・μm/m²・day・MPa以下である請求項6記載のガスバリア性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高湿度下においても優れたガスバリア性を有するガスバリア性コート剤およびそれを熱可塑性樹脂フィルムの表面に被膜として形成させたガスバリア性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは強度、透明性、成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかしながらこれらの熱可塑性樹脂フィルムは酸素等のガス透過性が大きいので、一般食品、レトルト処理食品等の包装に使用した場合、長期間保存する内にフィルムを透過した酸素等のガスにより食品の変質が生じることがある。

【0003】 そこで、熱可塑性樹脂の表面にポリ塩化ビニリデン(以下PVDCと略記する)のエマルジョン等をコーティングし、ガスバリア性の高いPVDC層を形成せしめた積層フィルムが食品包装等に幅広く使用されてきた。しかしながら、PVDCは焼却時に酸性ガス等の有機物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに他材料への移行が強く望まれている。

【0004】 一方、PVDCに変わる材料としてポリビニルアルコール(以下PVAと略記する)は有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高いが、湿度が高くなるにつれて急激にガスバリア性が低下し、水分を含む食品等の包装には用いることが出来ない場合が多い。

【0005】 PVAの高湿度下でのガスバリア性の低下を改善したポリマーとして、ビニルアルコールとエチレンの共重合体(EVOH)が知られているが、このポリマーにおいて高湿度でのガスバリア性を実用レベルに維持するためにはエチレンの含有量をある程度高くする必要がある、そのようなポリマーは水に難溶となり、コーティング材料とする場合には有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を用いる必要があり、環境問題の観点からも望ましくなく、また有機溶媒の回収工程などを必要とするため、コスト高になるという問題がある。

【0006】 水溶性のポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高湿度下でも高いガスバリア性を発現させる方法として、PVAとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の部分中和物とからなる水溶液をフィルムにコートし熱処理することにより、両ポリマーをエステル結合により架橋する方法が提案されているが(特開平10-237180号公報)、この方法ではエステル化を十分に進行させて、フィルムのガスバリア性を高めるためには高温で長時間の加熱が必要であり生産性に問題があった。さらに高温で長時間反応させることによりフィルムが着色し、外観を損ねるため食品包装用には改善が必要である。

【0007】 PVAを架橋剤を用いて架橋することにより耐水化する技術は従来から種々知られており、例えばマレイン酸単位を含有するポリマーがPVAや多糖類などの水酸基と反応して耐水化されることは広く知られている。例えば、特開平8-66991号公報には、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体の25～50%部分中和物とPVAからなる層が優れた耐水性を有することが知られている。また、特開昭49-1649号公報にはPVAにアルキルビニルエーテルーマレイン酸共重合体を混合することによりPVAのフィルムを耐水化する方法が述べられている。

【0008】 しかし、耐水化(すなわち非水溶化)とガスバリア性は異なる性質であり、一般的にポリマー分子を架橋することにより耐水化されるが、ガスバリア性は酸素等の比較的小さな分子の侵入や拡散を防ぐ性質であ

り、単にポリマーを架橋してもガスバリア性が得られるとは限らず、たとえば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの三次元架橋性ポリマーはガスバリア性を有していない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記のような問題に対して、生産性を向上させた反応性の高いバリア性コート剤を提供し、このコート剤を塗布することにより高湿度下でも高いガスバリア性を有し、着色も少ないガスバリア性フィルムを提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の樹脂組成物を含有するコート剤をフィルムの表面に塗布し、該樹脂組成物からなる層を形成させることにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。

(1) ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体の重量比が97/3~10/90からなる水系ガスバリア性コート剤。

(2) 熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも一方の表面に上記(1)記載のコート剤からなる被膜を形成したガスバリア性フィルム。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】本発明において用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミドフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンフィルム、またはそれらのフィルムの積層体が挙げられ、未延伸フィルムでも延伸フィルムでも良い。また、フィルムの表面をコロナ処理していても良く、フィルムにアンカーコートしていても良い。

【0013】フィルムを製造する方法としては、熱可塑性樹脂を押出機で加熱、熔融してTダイより押し出し、冷却ロールなどにより冷却固化させて、未延伸フィルムを得るか、もしくは円形ダイより押し出して水冷あるいは空冷により固化させて未延伸フィルムを得る。延伸フィルムを製造する場合は、未延伸フィルムを一旦巻き取った後または連続して同時2軸延伸法または逐次2軸延伸法により延伸する方法が好ましい。フィルムの機械的特性や厚み均一性などの性能面からはTダイによるフラット製膜法とテンター延伸法を組み合わせる方法が好ましい。

【0014】本発明におけるポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体の重量比は97/3~10

/90、好ましくは、90/10~40/60の範囲であることが必要である。この範囲を外れる場合には、特に高湿度雰囲気下でのフィルムのガスバリア性を発現させるために必要な架橋密度を得ることができず、本発明の目的とするガスバリア性フィルムを得ることができない。

【0015】本発明において用いられるPVAは、ビニルエステルの重合体を完全または部分ケン化などの公知の方法を用いて得ることができる。ビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に最も好ましい。

【0016】本発明の効果を損ねない範囲で、ビニルエステルに対し他のビニル化合物を共重合することも可能である。他のビニル系モノマーとしては、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそのエステル、塩、無水物、アミド、ニトリル類や、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩、炭素数2~30の α -オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン類などが挙げられる。

【0017】本発明において、フィルム表面にガスバリア性を付与するために積層されるポリマーは水溶性とすることが生産上好ましく、疎水性の共重合成分を多量に含有させると水溶性が損なわれるので好ましくない。

【0018】なお、ケン化方法としては公知のアルカリケン化法や酸ケン化法を用いることができ、中でもメタノール中で水酸化アルカリを使用して加アルコール分解する方法が好ましい。ケン化度は100%に近いほどガスバリア性の観点から好ましく、ケン化度が低すぎるとバリア性能が低下する。ケン化度は通常約90%以上、好ましくは95%以上で、平均重合度は200~2500、好ましくは200~2000のものが良い。

【0019】本発明において用いられるエチレン-マレイン酸共重合体は、無水マレイン酸とエチレンとを溶液ラジカル重合などの公知の方法で重合することにより得られるものである。また、本発明の目的を損なわない範囲で他のビニル化合物を少量共重合することも可能である。ビニル化合物としては例えば、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、ギ酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、スチレン、p-スチレンスルホン酸、プロピレン、イソブチレンなどの炭素数3~30のオレフィン類や、PVAの水酸基などと反応する反応性基を有する化合物を挙げることができる。

【0020】本発明におけるエチレン-マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位は、10モル%以上含有することが好ましい。マレイン酸単位が10モル%より少ないと、PVA単位との反応による架橋構造の形成が不十分

でありガスバリア性が低下する。

【0021】なお、本発明で用いられるエチレン-マレイン酸共重合体中のマレイン酸単位は、乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した無水マレイン酸構造となりやすく、一方、湿潤時や水溶液中では開環してマレイン酸構造となる。

【0022】本発明においては、ガスバリア層を形成する、PVAとエチレン-マレイン酸共重合体の重量比が97/3~10/90の混合物100重量部に、架橋性を有する成分を0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部配合することが望ましい。架橋成分を配合することにより、200℃で15秒程度の短時間の熱処理によって優れたガスバリア性を発現させることができる。架橋剤の添加量が0.1重量部未満の場合は十分な架橋効果を得ることができず、また、30重量部より多い場合は逆に架橋剤がガスバリア性の発現を阻害するため好ましくない。

【0023】本発明において用いられる架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤でも良く、カルボキシル基および/または水酸基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物または多価の配位座を持つ金属錯体等でも良い。具体的には、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩化合物等が好ましい。また、これらの架橋剤を組み合わせ使用しても良い。

【0024】本発明におけるコート剤に無機層状化合物を混合することにより、フィルムのガスバリア性をさらに向上させることができる。無機層状化合物とは、単位結晶層が重なって層状構造を形成する無機化合物であり、特に溶媒中で膨潤、劈開するものが好ましい。

【0025】無機層状化合物の好ましい例としては、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、バーミキュライト、フッ素雲母、白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マーガライト、クリントナイト、アナンダイト、緑泥石、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト、テトラシリクマイカ、タルク、パイロフィライト、ナクライト、カオリナイト、ハロイサイト、クリソタイル、ナトリウムテニオライト、ザンソフィライト、アンチゴライト、ディッカイト、ハイドロタルサイトなどがあり、膨潤性フッ素雲母又はモンモリロナイトが特に好ましい。

【0026】これらの無機層状化合物は、天然に産するものであっても、人工的に合成あるいは変性されたものであってもよく、またそれらをオニウム塩などの有機物で処理したものであってもよい。

【0027】膨潤性フッ素雲母系鉱物は白色度の点で最も好ましく、次式で示されるものである。

$\alpha (MF) \cdot \beta (aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2$
(式中、Mはナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、

γ 、 a 及び b は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

【0028】このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、例えば、酸化珪素と酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で1400~1500℃の温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母系鉱物を結晶成長させる、いわゆる熔融法がある。

【0029】また、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法がある(特開平2-149415号公報)。この方法では、タルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で約700~1200℃で短時間加熱処理することによって膨潤性フッ素雲母系鉱物を得ることができる。

【0030】この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリの量は、混合物全体の10~35重量%の範囲とすることが好ましく、この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成収率が低下するので好ましくない。

【0031】珪フッ化アルカリ又はフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが好ましい。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

【0032】さらに、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0033】モンモリロナイトは、次式で示されるもので、天然に産出するものを精製することにより得ることができる。

$MaSi_4(Al_{2-a}Mg_a)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

(式中、Mはナトリウムのカチオンを表し、 a は0.25~0.60である。また、層間のイオン交換性カチオンと結合している水分子の数は、カチオン種や湿度等の条件に応じて変わりうるので、式中では nH_2O で表す。)

またモンモリロナイトには次式群で表される、マグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイトの同型イオン置換体も存在し、これらを用いてもよい。

$MaSi_4(Al_{1.67-a}Mg_{0.5+a})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

$MaSi_4(Fe_{2-a}^{3+}Mg_a)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

$MaSi_4(Fe_{1.67-a}^{3+}Mg_{0.5+a})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

(式中、Mはナトリウムのカチオンを表し、aは0.25～0.60である。)

【0034】通常、モンモリロナイトはその層間にナトリウムやカルシウム等のイオン交換性カチオンを有するが、その含有比率は産地によって異なる。本発明においては、イオン交換処理等によって層間のイオン交換性カチオンがナトリウムに置換されていることが好ましい。また、水処理により精製したモンモリロナイトを用いることが好ましい。

【0035】本発明のコート剤には、その特性を大きく損わない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、滑剤などを添加してもよい。

【0036】熱安定剤、酸化防止剤及び劣化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化合物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

【0037】強化剤としては、例えばクレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスパール、カーボンブラック、酸化亜鉛、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられる。

【0038】さらに、本発明のコート剤に、架橋剤と無機層状化合物とを併用することによりガスバリア性を格段に向上させることができる。

【0039】本発明における、PVAとエチレンーマレイン酸共重合体を混合して水溶液を調製する際には、エチレンーマレイン酸共重合体中のカルボキシル基に対して0.1～50当量%、好ましくは1～40当量%のアルカリ化合物を加えることが好ましい。エチレンーマレイン酸共重合体はマレイン酸の共重合量が多いとそれ自身の親水性が高く、アルカリを添加しなくても水溶液にすることができるが、アルカリ化合物を適量添加することにより、得られるフィルムのガスバリア性が格段に向上する。アルカリ化合物としては、エチレンーマレイン酸共重合体中のカルボキシル基を中和できるものであればよく、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、有機水酸化アンモニウム化合物等が挙げられる。

【0040】水溶液の調整方法としては、攪拌機を備えた溶解釜等を用いて公知の方法で行えばよい。たとえば、PVAとエチレンーマレイン酸共重合体を別々に水溶液とし、使用前に混合して用いる方法が好ましい。この時、アルカリ化合物をエチレンーマレイン酸共重合体の水溶液に加えておくことにより水溶液の安定性が向上

する。また、PVAとエチレンーマレイン酸共重合体を溶解釜中の水に加えてもよいが、アルカリは最初に添加しておく方が溶解性がよい。また溶解性を高める目的や乾燥工程の短縮、溶液の安定性の改善などの目的により、水にアルコールや有機溶媒を少量添加することもできる。

【0041】本発明のフィルムのガスバリア性を高めるためには、PVAとエチレンーマレイン酸共重合体との間にエステル結合による架橋反応が起こることが必要であるが、架橋反応を促進させるために、酸などの触媒を添加することもできる。

【0042】本発明におけるガスバリア被膜の厚みは、フィルムのガスバリア性を十分高めるためには少なくとも0.1μmより厚くすることが望ましい。また、ガスバリアコート剤をフィルムにコートする際のポリマー濃度は、液の粘度や反応性、用いる装置の仕様によって適宜変更されるものであるが、あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに充分な厚みの層をコートすることが困難となり、また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題を生じやすい。一方、溶液の濃度が高すぎると、混合操作や保存性などに問題を生じることがある。このような観点から、ポリマー濃度は溶液全体の5～50重量%の範囲にすることが好ましい。

【0043】ガスバリア性コート剤をフィルムにコーティングする方法は特に限定されないが、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング等の通常の方法を用いることができる。延伸に先だってコーティングを行うには、まず未延伸フィルムにコーティングして乾燥した後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸(同時2軸延伸)、熱処理するか、あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後にコーティングし、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸(逐次2軸延伸)してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時2軸延伸を組み合わせることも可能である。

【0044】本発明においては、PVAとエチレンーマレイン酸共重合体を架橋反応させるために、温度120℃以上、好ましくは150℃以上、さらに好ましくは180℃以上の雰囲気中で熱処理することが好ましい。熱処理温度が低いと架橋反応を充分に進行させることができず、充分なガスバリア性を有するフィルムが得ることが困難になる。熱処理時間は、あまり短すぎると架橋反応を充分に進行させることができず、充分なガスバリア性を有するフィルムが得ることが困難になる。通常1秒以上、好ましくは3秒以上が良い。

【0045】本発明においては、フィルムのガスバリア性は基材フィルムの種類や厚み、およびコート層の厚みにより変化するため、コート層自体の酸素透過係数を評価した。酸素透過係数は、下記式より求めた。

$$1/QF = 1/QB + L/PC$$

ただし、 QF ：コートフィルムの酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)

QB ：熱可塑性樹脂フィルムの酸素透過度 ($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)

PC ：コート層の酸素透過係数 ($\text{ml} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$)

L ：コート層厚み (μm)

したがって、コートフィルムの酸素透過度は、 PC および L が分かれば上式より見積もることができる。酸素バリア性は、モコン社製酸素バリア測定器により 20°C 、相対湿度 85% の雰囲気における酸素透過度を測定した。なお、厚み $12\mu\text{m}$ のPETフィルムの酸素透過度は $900\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 、また、厚み $15\mu\text{m}$ のナイロン6フィルムの酸素透過度は $400\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ とした。

【0046】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0047】実施例1

PVA（ユニチカケミカル社製、UF040G、ケン化度 99% 、平均重合度 400 ）を純水に溶解し、 10 重量%の水溶液を得た。エチレン-マレイン酸交互共重合体（ALDRICH社製、重量平均分子量 $100,000 \sim 500,000$ ）をマレイン酸のカルボキシル基に対して 5 モル%の水酸化ナトリウムを含む水に溶解し、 10 重量%の水溶液とした。PVAとエチレン-マレイン酸共重合体との重量比が $70/30$ となるように水溶液を混合し、攪拌してコート液を得た。このコート液を2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製エンブレットPET12、厚み $12\mu\text{m}$ ）上に乾燥後の塗膜厚みが約 $2\mu\text{m}$ になるようにメイヤーバーでコートし、 100°C で2分間乾燥した後、 200°C で15秒間、熱処理した。得られたコートフィルムの外観は着色も無く良好であり、コート層は水に不溶であった。また、 20°C 、 $85\% \text{RH}$ における酸素透過度は $88\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であり、コート層の酸素透過係数は $195\text{ml} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であった。

【0048】実施例2～4、11

PVAとエチレン-マレイン酸共重合体との重量比、あるいは中和度を表1に示したように変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたコートフィルムのコート層は水に不溶であった。コートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表1に示した。

【0049】実施例5

実施例1と同様の操作でPVAとエチレン-マレイン酸共重合体との重量比が $70/30$ となるように水溶液を調製し、続いて、PVAとエチレン-マレイン酸共重合体の固形分 100 重量部に対して、メラミン化合物（三井サイテック、サイメル325）を 5 重量部になるよう

に添加し、攪拌してコート液を調製した。このコート液を2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製エンブレットPET12、厚み $12\mu\text{m}$ ）上に乾燥後の塗膜厚みが約 $2\mu\text{m}$ になるようにメイヤーバーでコートし、 100°C で2分間乾燥した後、 200°C で15秒間、熱処理した。得られたコートフィルムのコート層は水に不溶であった。コートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表1に示した。

【0050】実施例6～10

架橋剤の種類と添加量を表1に示したように変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたコートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表1に示した。

【0051】実施例12

実施例1と同様の操作でPVAとエチレン-マレイン酸共重合体との重量比が $70/30$ となるように水溶液を調製し、続いて、PVAとエチレン-マレイン酸共重合体の固形分 100 重量部に対して、無機層状化合物（クニミネ工業製、クニピアF）を 10 重量部になるように添加し、攪拌してコート液を調製した。このコート液を2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製エンブレットPET12、厚み $12\mu\text{m}$ ）上に乾燥後の塗膜厚みが約 $2\mu\text{m}$ になるようにメイヤーバーでコートし、 100°C で2分間乾燥した後、 200°C で15秒間、熱処理した。得られたコートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表1に示した。

【0052】実施例13

実施例1と同様の操作でPVAとエチレン-マレイン酸共重合体との重量比が $70/30$ となるように水溶液を調製し、続いて、PVAとエチレン-マレイン酸共重合体の固形分 100 重量部に対して、メラミン化合物（三井サイテック、サイメル325）を 5 重量部、および、無機層状化合物（クニミネ工業製、クニピアF）を 10 重量部になるように添加し、攪拌してコート液を調製した。このコート液を2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製エンブレットPET12、厚み $12\mu\text{m}$ ）上に乾燥後の塗膜厚みが約 $2\mu\text{m}$ になるようにメイヤーバーでコートし、 100°C で2分間乾燥した後、 200°C で15秒間、熱処理した。得られたコートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表1に示した。

【0053】実施例14

実施例1で得られたコート液を2軸延伸ナイロンフィルム（ユニチカ社製エンブレム、厚み $15\mu\text{m}$ ）上に乾燥後の塗膜厚みが約 $2\mu\text{m}$ になるようにメイヤーバーでコートし、 100°C で2分間乾燥した後、 200°C で15秒間、熱処理した。得られたコートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表1に示した。

【0054】実施例15

PET樹脂を、Tダイを備えた押出機（ 75mm 径、 L/D が 45 の緩圧縮タイプ単軸スクリーン）を用いて、

シリンダー温度 260℃、Tダイ温度 280℃でシート状に押し出し、表面温度 10℃に調節された冷却ロール上に密着させて急冷し、厚み 120 μm の未延伸フィルムとした。続いて、未延伸フィルムをグラビアロール式コーターに導き乾燥後のコート厚みが 20 μm になるように実施例 1 と同様の組成のコート液をコーティングし、80℃の熱風ドライヤー中で 45 秒間乾燥した。次に、フィルムをテンター式同時 2 軸延伸機に供給し、温度 100℃で 2 秒間予熱した後、95℃で縦方向に 3 倍、横方向に 3.5 倍の倍率で延伸した。さらに、横方向弛緩率 5%で、200℃で 15 秒間の熱処理を行い、室温まで冷却後、延伸フィルムを巻き取った。得られたコートフィルムの外観は着色も無く良好でありコート層は水に不溶であった。コートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0055】実施例 16

実施例 12 と同組成のコート液を用いて、実施例 15 と同様の操作によりコートフィルムを得た。得られたコートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0056】実施例 17

ナイロン 6 樹脂を、Tダイを備えた押出機（75 mm 径、L/D が 45 の緩圧縮タイプ単軸スクリー）を用いて、シリンダー温度 260℃、Tダイ温度 270℃でシート状に押し出し、表面温度 10℃に調節された冷却ロール上に密着させて急冷し、厚み 150 μm の未延伸フィルムとした。続いて、未延伸フィルムをグラビアロール式コーターに導き、乾燥後のコート厚みが 20 μm になるように実施例 1 と同様の組成のコート液をコーティングし、80℃の熱風ドライヤー中で 45 秒間乾燥した。次に、フィルムをテンター式同時 2 軸延伸機に供給し、温度 100℃で 2 秒間予熱した後、170℃で縦方向に 3 倍、横方向に 3.5 倍の倍率で延伸した。次に、横方向弛緩率 5%で、200℃で 15 秒間の熱処理を行い、室温まで冷却後延伸フィルムを巻き取った。得られたコートフィルムの外観は着色も無く良好でありコート層は水に不溶であった。コートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0057】実施例 18

実施例 12 と同組成のコート液を用いて、実施例 17 と同様の操作によりコートフィルムを得た。得られたコートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0058】実施例 19

熱処理を 200℃で 1 分間、および 5 分間とした以外は、実施例 1 と同様の操作でコートフィルムを得た。コート厚みは共に 2 μm であった。得られたコートフィルムの外観は着色も殆ど無く良好であり、コート層は水に不溶であった。また、20℃、85%RH における酸素透過度は、それぞれ 15、および 2 ml/m²・day・MPa であり、コート層の酸素透過係数は 31、および 4 ml・μm/m²・day・MPa であった。

【0059】比較例 1

PVA（ユニチカケミカル社製、UF040G、ケン化度 99%、平均重合度 400）の 10 重量%水溶液を用いて、実施例 1 と同様の操作でコートフィルムを得た。得られたコートフィルムのコート層は水に溶解した。コートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0060】比較例 2

PVA（ユニチカケミカル社製、UF040G、ケン化度 99%、平均重合度 400）を純水に溶解し、10 重量%の水溶液を得た。ポリアクリル酸（和光純薬工業社製、ポリアクリル酸 25 重量%水溶液、数平均分子量 150000）をポリアクリル酸のカルボキシル基に対して 5 モル%の水酸化ナトリウムを含む水溶液で希釈し 10 重量%の水溶液とした。PVA とポリアクリル酸との重量比が 70/30 となるように水溶液を混合し、攪拌してコート液を得た。このコート液を用いて、実施例 1 と同様の操作でコートフィルムを得た。得られたコートフィルムのコート層は水に溶解した。コートフィルムの酸素透過度およびコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0061】比較例 3

PVA とポリアクリル酸との重量比を 30/70 とし、ポリアクリル酸のカルボキシル基に対して 5 当量%となるようにコート液を調整した。このコート液を 2 軸延伸 PET フィルム（ユニチカ社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm）上に乾燥後の塗膜厚みが約 2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、100℃で 2 分間乾燥した後、200℃で 15 秒間、熱処理した。得られたコートフィルムのコート層は水に溶解した。コートフィルムの酸素透過度及びコート層の酸素透過係数を表 1 に示した。

【0062】

【表 1】

		コート剤						基材フィルム	コート層厚み(μm)	バリア性能	
		配合比(重量%)		中和度(当量%)	架橋剤		クニピアFの添加割合(重量部)			コートフィルムの酸素透過度	コート層の酸素透過係数
		PVA	エチレン・マレイン酸共重合体		種類	添加量(重量部)					
実施例	1	70	30	5	—	—	—	PET	2.0	88	196
	2	90	10	5	—	—	—	PET	2.0	95	212
	3	30	70	5	—	—	—	PET	2.0	210	648
	4	70	30	30	—	—	—	PET	2.0	80	176
	5	70	30	5	アロン	5	—	PET	1.9	58	118
	6	70	30	5	ポキシ	10	—	PET	2.0	65	140
	7	70	30	5	イソシアート	10	—	PET	2.1	72	164
	8	70	30	5	尿素	5	—	PET	1.9	75	155
	9	70	30	5	カルボジライト	3	—	PET	2.0	64	138
	10	70	30	5	ジメチル塩	1	—	PET	2.0	68	147
	11	70	30	0	—	—	—	PET	2.1	230	618
	12	70	30	5	—	—	10	PET	2.0	2	4
	13	70	30	5	アロン	5	10	PET	2.0	2	4
	14	70	30	5	—	—	—	ナイロン	2.0	78	171
	15	70	30	5	—	—	—	PET	1.8	85	188
	16	70	30	5	—	—	10	PET	2.0	33	69
	17	70	30	5	—	—	—	ナイロン	2.0	80	200
	18	70	30	5	—	—	10	ナイロン	1.9	30	62
比較例	1	100	0	—	—	—	—	PET	2.0	460	1880
	2	70	30 ¹⁾	5	—	—	—	PET	2.0	790	12900
	3	30	70 ¹⁾	10	—	—	—	PET	1.9	830	21300

(注)

比較例2、3における、エチレン-マレイン酸共重合体の欄の1)はアクリル酸の重量%

イソシアート：第一工業製薬社製 エラストロン BN-11

ポキシ：東京化成社製 ブタンジオールジグリシジルエーテル

アロン：三井サイテック社製 サイメル325

尿素：三井サイテック社製 UFR-65

カルボジライト：日清紡社製 カルボジライトE

ジメチル塩：第一希元素社製 ジルコゾールAC-7 (炭酸ジルコニウムアンモニウム)

【0063】

30 製造することができる熱可塑性樹脂フィルムが提供される。

【発明の効果】本発明によれば、耐水性が良く、高湿度下でも高いガスバリア性を有し、しかも工業的に安価に

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 135/00

C 0 9 D 135/00

175/04

175/04

(72)発明者 大西 早美

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社
社中央研究所内

F ターム(参考) 4F100 AA01A AH02H AH03H AH07H

AK01B AK04J AK21A AK24J

AK42B AK48B AK70A AL01A

BA02 CA02A EJ38B JB05A

JB16B JD02A JD03A YY00A

4J038 CB071 CE021 CG061 DA162

DB002 DG262 HA156 HA536

HA546 HA556 JB18 JB24

KA03 KA06 KA08 KA20 NA08

PB04 PC08